

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

013196943 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 2000-368816/ 200032

XRAM Acc No: C00-111615

XRPX Acc No: N00-276093

Carbon tube manufacturing method for field emission type cold cathode, involves forming metal catalyst dot on substrate and impressing magnetic field to form carbon tube between dot and substrate

Patent Assignee: TOSHIBA KK (TOKE.)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2000086216	A	20000328	JP 98255515	A	19980909	200032 B

Priority Applications (No Type Date): JP 98255515 A 19980909

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 2000086216	A	11	C01B-031/02	

Abstract (Basic): JP 2000086216 A

NOVELTY - Silicon oxide (SiO<sub>2</sub>) film (2) and gate-layer (3) are formed sequentially on substrate (1) and etched, to form a metal catalyst dot (6) on the substrate by sputtering of thin iron film (5) on the patterned SiO<sub>2</sub> film. A magnetic field is impressed perpendicularly by which the dot is attracted and carbon tube (8) is formed between the dot and substrate.

USE - For field emission type cold cathode used for power device, display, cathode ray tube, emitter, lamp, election gun, sensor, etc. Field emission type cold cathode apparatus: The carbon tube formed on the substrate serves as emitter electrode. The gate electrode formed selectively on semiconductor or metal substrate is arranged opposite to the emitter electrode. The porous layer is formed on the substrate such that the carbon tube projects vertically through the porous layer. Anode (9) is arranged to capture the emission electron from the emitter electrode when electropositive potential is impressed. Field emission type cold cathode apparatus manufacturing method: The SiO<sub>2</sub> layer and metal layer are formed sequentially on the substrate and are etched selectively to form a vent. The porous material is embedded in the vent to form porous layer. Magnetic layer is sputtered on the patterned layers and the metal catalyst dot is formed. Magnetic field is impressed such that carbon tube is grown between the dot and the substrate, such that tube projects vertically through the porous layer.

ADVANTAGE - Stable quantity field emission electric current is obtained, since the carbon tube projects vertically.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows the sectional diagram of manufacturing process of cold cathode apparatus.

Substrate (1)

Silicon oxide film (2)

Gate layer (3)

Iron layer (5)

Metal catalyst dot (6)

Carbon tube (8)

Anode (9)

pp; 11 DwgNo 1/13

Title Terms: CARBON; TUBE; MANUFACTURE; METHOD; FIELD; EMIT; TYPE; COLD; CATHODE; FORMING; METAL; CATALYST; DOT; SUBSTRATE; IMPRESS; MAGNETIC; FIELD; FORM; CARBON; TUBE; DOT; SUBSTRATE

Derwent Class: E36; L03; U11; U12; V05

International Patent Class (Main): C01B-031/02  
International Patent Class (Additional): C23C-016/26; H01J-001/304;  
H01J-009/02

File Segment: CPI; EPI

Manual Codes (CPI/A-N): E31-N01; E31-P03; L03-C02A; L04-C01B

Manual Codes (EPI/S-X): U11-C18B9; U12-B03D; V05-L01A3A; V05-L05B5;  
V05-L05D1

Chemical Fragment Codes (M3):

\*01\* C106 C730 C810 M411 M424 M740 M782 M904 M905 Q454 R043 R05086-K  
R05086-M

\*02\* B114 B702 B720 B831 C108 C800 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M424  
M740 M782 M904 M905 Q454 R043 R01694-K R01694-M

Derwent Registry Numbers: 1694-U

Specific Compound Numbers: R05086-K; R05086-M; R01694-K; R01694-M

Key Word Indexing Terms:

\*01\* 2211-0-0-3-CL 107016-0-0-0-CL

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-86216

(P2000-86216A)

(43)公開日 平成12年3月28日 (2000.3.28)

(51) Int.Cl.  
C 01 B 31/02  
C 23 C 16/26  
H 01 J 1/304  
9/02

識別記号  
101

F I  
C 01 B 31/02  
C 23 C 16/26  
H 01 J 1/30  
9/02

マーコード (参考)  
101 F 4 G 0 4 6  
Z 4 K 0 3 0  
F  
B

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全11頁)

(21)出願番号 特願平10-255515  
(22)出願日 平成10年9月9日 (1998.9.9)

(71)出願人 000003078  
株式会社東芝  
神奈川県川崎市幸区堀川町72番地  
(72)発明者 張利  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内  
(72)発明者 酒井忠司  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内  
(74)代理人 100058479  
弁理士 鈴江武彦 (外6名)

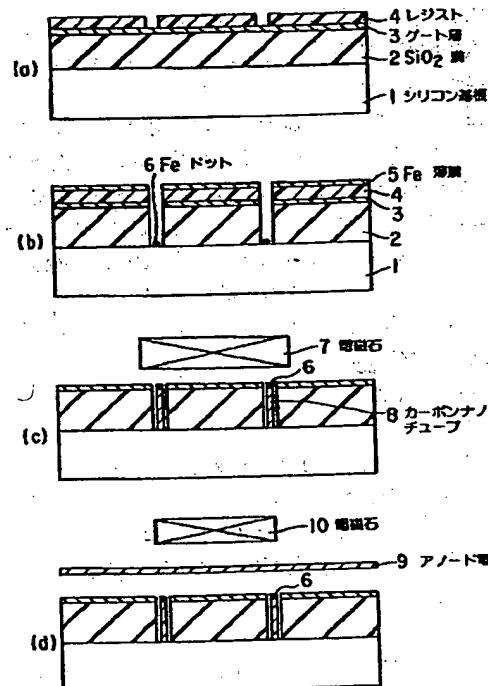
最終頁に続く

(54)【発明の名称】カーボンナノチューブの製造方法、電界放出型冷陰極装置およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】個々のエミッタに十分な電圧を印加し、安定した大放出電流を得る。

【解決手段】シリコン基板1上に形成されたSiO<sub>2</sub>膜2及びゲート層3のバーニングの後にスパッタによりFe薄膜5を形成すると同時に露出したシリコン基板1表面にFeドット6を形成し、電磁石7によりFeドット6にシリコン基板1表面に対して垂直方向に磁界を印加してFeドット6を吸引しながらFeドット6とシリコン基板1間にカーボンナノチューブ8を選択的に成長させることによりエミッタ電極を形成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】半導体、金属又は絶縁体の基板上に選択的に露出した磁性材料からなる金属触媒ドットに、前記基板表面に対して垂直方向に磁界を印加してカーボンナノチューブを選択的に成長させ、前記金属触媒ドットを該カーボンナノチューブの先端部に残存させることを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項2】半導体又は金属の基板上に絶縁膜及び金属層を積層して形成する工程と、前記絶縁膜及び前記金属層をエッチングして開口部を形成する工程とを含む電界放出型冷陰極の製造方法であって、

前記開口部を形成する前又は後に、磁性材料が露出するように前記基板表面に磁性材料を形成する工程と、前記基板上に選択的に露出した磁性材料からなる金属触媒ドットに、前記基板表面に対して垂直方向に磁界を印加してカーボンナノチューブを選択的に成長させ、該金属触媒ドットを該カーボンナノチューブの先端部に残存させる工程とを含むことを特徴とする電界放出型冷陰極装置の製造方法。

【請求項3】半導体又は金属の基板上に選択的に形成されたゲート電極と、前記基板表面に形成されたエミッタ電極と、前記エミッタ電極に対向配置され、該エミッタ電極に対して正の電位が印加されて該エミッタ電極からの放出電子を捕獲するアノード電極とを具備してなり、

前記基板には多孔質層が形成され、該多孔質層の細孔中に同じ方向に配列し、かつ該多孔質層から先端が突出した複数のカーボンナノチューブにより前記エミッタ電極が形成されることを特徴とする電界放出型冷陰極装置。

【請求項4】半導体又は金属の基板上に絶縁膜及び金属層を順次積層して形成する工程と、前記基板、絶縁膜及び金属層をエッチングすることにより該絶縁膜及び金属層を選択的に除去して該基板を所定の膜厚だけ埋り込み開口部を形成する工程と、前記開口部に多孔質材料を埋め込み多孔質層を形成する工程と、前記多孔質層の細孔中に複数のカーボンナノチューブを同じ方向に配列させて形成する工程と、前記多孔質層を選択的に除去して前記カーボンナノチューブの先端部を突出させてエミッタ電極を形成する工程とを含むことを特徴とする電界放出型冷陰極装置の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、パワーデバイス、ディスプレイ、陰極線管、エミッタ、ランプ、電子銃等に用いられ、優れた電流強度安定性を示すカーボンナノチューブの製造方法、電界放出型冷陰極装置およびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、半導体集積回路を中心に発達して

きた微細加工技術を用いた微小冷陰極の開発が活発に進められている。これまでに、超高周波素子、フラット・ディスプレイ、光源、センサなどの応用研究が行われており、その電子源の特徴を生かした、半導体の固体素子の限界を超えるデバイスの開発への期待が寄せられている。その典型的な例としてはC. A. Sprintにより提案された電界放出型冷陰極が知られている。

【0003】この電界放出型冷陰極の一例を図12に示す。図12に示すように、シリコン基板1上にSiO<sub>2</sub>膜2が形成され、このSiO<sub>2</sub>膜2上にはゲート層3が形成されている。そして、このSiO<sub>2</sub>膜2、ゲート層3を除去することにより露出したシリコン基板1表面にはMo等からなるエミッタ121が複数設けられている。エミッタ121はその先端部ができるだけ鋸い形状となるように、縦断面がほぼ三角となるように形成されている。

【0004】一般に、電界放出電流を高めるため、冷陰極であるエミッタ121の先端部は、曲率半径を小さくして強電界をその部分に集中させる必要がある。また、エミッタアレイの集積度を上げることも必要とされている。そのため、個々のエミッタ間の距離も小さくなければならない。特にパワーデバイスなどの用途には大放出電流が必要とされている。

【0005】しかしながら、上述した電界放出型冷陰極では、エミッタ121の先端により電界集中させるため、エミッタ121先端部形成に際してナノオーダーサイズの制御が不可欠であるが、現在の微細加工技術では、エミッタ先端部の形状にバラツキが生じ易く、エミッタ間の距離が大きく集積度が低いため、電界放出電流の低下などの問題が生じていた。

【0006】そこで、電界放出陰極として安定した大電流放出の実現に向けた提案のうち、カーボンナノチューブを用いた電子放出の試みがある。カーボンナノチューブとは、円筒状に卷いたグラファイト層が入れ子状になったもので、太さが数十nm以下という極めて細い径を有している。このカーボンナノチューブは前述のように元々先端の曲率半径が小さいため、このような工程を特に設ける必要がなく、簡便な工程で電子放出効率の高い電流強度安定性の優れた電資源を作製することができる。また、カーボンナノチューブは耐酸化性、耐イオン衝撃性に優れ、残留ガスのイオン化によるエミッタアレイのダメージを抑制できるため、安定した高電流放出のエミッタアレイとして有望である。さらに、カーボンナノチューブはサイズが極微小なため、エミッタ間隔を狭くした構造とするのに好適である。

【0007】カーボンナノチューブにはこのような利点があるものの、その製造方法に関し、以下のような問題点があった。従来法としては、アーク放電法と、金属触媒を種にしてCVD法が挙げられる。

【0008】第1に、アーク放電法を用いて形成した場

合は、カーボンナノチューブのそれぞれの先端の方向が不揃いになり易く、また束ねて方向をある程度揃えることができても、ミクロン的に適度な間隔を置いて配置することが難しく、このために個々のカーボンナノチューブに十分な電圧を印加できるような構造にすることが困難であった。

【0009】第2に、Fe、Niなどの金属触媒を用いる場合、これらの金属触媒のあるところに選択的にCDV成長することができるが、この場合も、カーボンナノチューブが非常に長細く、アスペクト比が高いため、従来の技術では、生えてきたナノチューブが金属種から任意の方向に伸びて成長し、垂直に成長させることができなかった。

【0010】Niを金属触媒としてCVD法により成長させたカーボンナノチューブのSEM写真を図13に示す。図13(a)に金属触媒となるNiの配置を示し、図13(b)に従来のCVD法により成長させたカーボンナノチューブを示す。これらのSEM写真から、ナノチューブが金属触媒から選択成長するものの、垂直に伸びず、任意の方向に配置され、先端の方向が不揃いとなることが明らかである。従って、従来の成長法では、エミッタとして同方向に配列することが困難であり、個々のエミッタに均等に電界を掛けることが不可能であった。従って、十分なエミッション電流を得ることが困難であった。

#### 【0.0.11】

【発明が解決しようとする課題】上述のように、従来の電界放出型冷陰極の構造は、第1にエミッタ先端形状の制御が難しく、エミッタ間の間隔が大きく、パワーデバイス等に適用できるような安定した大放出電流が得られていない。

【0012】第2に、カーボンナノチューブの場合、ナノチューブが方向を揃えることが難しく、エミッタアレイとして用いる場合、個々のエミッタに十分な電圧印加が行われていないことが問題であった。従って、十分な放出電流が得られていない。

【0013】本発明は上記課題を解決するためになされたもので、その目的とするところは、個々のエミッタに十分な電圧を印加し、安定した大放出電流を得ることができる電界放出型冷陰極装置およびその製造方法を提供することにある。また、本発明の別の目的は、上記電界放出型冷陰極装置に用いられるカーボンナノチューブの製造方法を提供することにある。

#### 【0.0.14】

【課題を解決するための手段】本発明の請求項1に係るカーボンナノチューブの製造方法は、半導体、金属又は絶縁体の基板上に選択的に露出した磁性材料からなる金属触媒ドットに、前記基板表面に対して垂直方向に磁界を印加してカーボンナノチューブを選択的に成長させ、前記金属触媒ドットを該カーボンナノチューブの先端部

に残存させることを特徴とする。

【0015】また、本発明の請求項2に係る電界放出型冷陰極装置の製造方法は、半導体又は金属の基板上に絶縁膜及び金属層を積層して形成する工程と、前記絶縁膜及び前記金属層をエッチングして開口部を形成する工程とを含む電界放出型冷陰極の製造方法であって、前記開口部を形成する前又は後に、磁性材料が露出するように前記基板表面に磁性材料を形成する工程と、前記基板上に選択的に露出した磁性材料からなる金属触媒ドットに、前記基板表面に対して垂直方向に磁界を印加してカーボンナノチューブを選択的に成長させ、該金属触媒ドットを該カーボンナノチューブの先端部に残存させる工程とを含むことを特徴とする。

【0016】本発明の望ましい形態を以下に示す。

(1) 絶縁膜及び金属層を形成する前に、基板上に磁性材料からなる薄膜を形成し、絶縁膜及び金属層を選択的に除去して開口部を形成することにより、あるいは開口部を形成した後に、磁性材料を成膜し、リフトオフすることにより、基板上に選択的に磁性材料を露出させる。

(3) 磁性材料としてFe、Co、Niを用いるのが望ましいが、強磁性材料であれば何でもよい。

(4) 基板表面に対して垂直方向に磁場を印加しながら電界放出させる。

(5) カーボンナノチューブの成長方向に対して横方向の磁場印加する動作と縦方向の磁場を印加する動作により、磁場による電界エミッションをスイッチングする。

【0017】また、本発明の請求項3に係る電界放出型冷陰極装置は、半導体又は金属の基板上に選択的に形成されたゲート電極と、前記基板表面に形成されたエミッタ電極と、前記エミッタ電極に対向配置され、該エミッタ電極に対して正の電位が印加されて該エミッタ電極からの放出電子を捕獲するアノード電極とを具備してなり、前記基板には多孔質層が形成され、該多孔質層の細孔中に同じ方向に配列し、かつ該多孔質層から先端が突出した複数のカーボンナノチューブにより前記エミッタ電極が形成されてなることを特徴とする。

【0018】また、本発明の請求項4に係る電界放出型冷陰極装置の製造方法は、半導体又は金属の基板上に絶縁膜及び金属層を順次積層して形成する工程と、前記基板、絶縁膜及び金属層をエッチングすることにより該絶縁膜及び金属層を選択的に除去して該基板を所定の膜厚だけ堀り込み開口部を形成する工程と、前記開口部に多孔質材料を埋め込み多孔質層を形成する工程と、前記多孔質層の細孔中に複数のカーボンナノチューブを同じ方向に配列させて形成する工程と、前記多孔質層を選択的に除去して前記カーボンナノチューブの先端部を突出させてエミッタ電極を形成する工程とを含むことを特徴とする。

【0019】本発明の望ましい形態を以下に示す。

(1) 多孔質層は、半導体又は金属からなる。  
 (2) 多孔質層は、陽極化成により作成する。  
 (3) (2)において、基板としてドープ濃度の高い材料を用いる。  
 (4) カーボンナノチューブによるエミッタ電極の形成は、カーボンナノチューブを溶解させた溶液中に多孔質層を浸漬し、この多孔質層を振動させてカーボンナノチューブを多孔質層の細孔に挿入して同じ方向に配列させることにより行う。

【0020】以下の構成の発明でも本発明と同じ効果を得られる。

(1) 半導体又は絶縁体の基板と、この基板上に形成された金属層と、この金属層上に選択的に形成されたゲート電極と、前記金属層の露出した表面に同じ方向に配列し、かつ該金属層から先端が突出した複数のカーボンナノチューブにより形成されるエミッタ電極とを具備してなる。

(2) 半導体基板上に絶縁膜を形成する工程と、選択的エッティングにより絶縁膜を除去し、露出した半導体基板に多孔質材料からなる多孔質層を形成する工程と、多孔質層の細孔の中にナノチューブを同じ方向に配列又は成長させることによりナノチューブアレイを形成し、かつナノチューブの先端部を突出させる工程と、突出したナノチューブの先端部を包むように金属膜を成膜する工程と、金属膜にガラス基板を接着することによりナノチューブアレイをガラス基板に転写する工程と、半導体基板を所定の膜厚だけ除去し、かつ多孔質層を全部除去することによりカーボンナノチューブの先端部を突出させ、ゲート付のカーボンナノチューブエミッタアレイを形成する工程からなる。

(3) (2)において、金属膜を成膜する前に、隣接する多孔質層間に形成された基板の表面から多孔質層側面にかけて基板を酸化させてゲート絶縁膜を形成する。

【0021】(作用) 本発明(請求項1, 2)では、半導体又は絶縁体の基板上にカーボンナノチューブを選択的に成長させる際に、選択的に形成された磁性材料を基板上に形成し、この磁性材料に基板表面に対して垂直方向に磁界を印加して磁性材料を吸引しながら行う。これにより、カーボンナノチューブは、基板表面に対して垂直方向にばらつきなく成長させることができ、ミクロン的に適度な間隔をおいて配置することができる。このように形成されたカーボンナノチューブをエミッタアレイとした電界放出型冷陰極装置を用いれば、個々のエミッタに均等に電界をかけることが可能となり、十分なエミッション電流を得ることができる。

【0022】また、別の本発明(請求項3, 4)では、多孔質層のナノオーダーの細孔中にカーボンナノチューブを配列することにより、カーボンナノチューブの先端方向を揃え、アスペクト比の高いエミッタアレイを高密度に配列でき、安定した高電界放出電流が得られ、大放

出電流を必要とするパワーデバイスなどの応用が実現できる。また、カーボンナノチューブアレイを転写させることにより、より強度の高いエミッタ素子が得られる。

【0023】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照しながら本発明の実施形態を説明する。

(第1実施形態) 図1～図3は本発明の第1実施形態に係る電界放出型冷陰極装置の製造方法を説明するための図である。図1は本実施形態に係る電界放出型冷陰極装置の製造方法を示す工程断面図である。本実施形態では、強磁性のFe金属触媒を用い、磁場を印加しながらCVD法によるカーボンナノチューブを成長させたエミッタアレイである。以下図1に沿って製造工程を説明する。

【0024】先ず、図1(a)に示すように、通常の半導体ウェハの標準洗浄により表面処理したn型のシリコン基板1を用意する。次に、シリコン基板1の上にSiO<sub>2</sub>膜2を熱酸化法またはCVD法により成膜する。さらに、SiO<sub>2</sub>膜2の上にCrからなるゲート層3をスパッタ法により成膜する。このゲート層3の上にさらにレジスト4を塗布し、リソグラフィ工程を用いてパターニングをする。

【0025】次に、図1(b)に示すように、シリコン基板1が露出するまでSiO<sub>2</sub>膜2、ゲート層3をエッティングする。次に、金属触媒となるFe薄膜5をスパッタ法により成膜し、リフトオフによりサブミクロンオーダーのFeからなるFeドット6を露出したシリコン基板1表面に形成する。

【0026】次に、図1(c)に示すように、電磁石7をシリコン基板1に対向配置し、1テスラ以上の強磁場をシリコン基板1表面に対して垂直方向にかけることにより、Feドット6のFeのスピinn方向を同一方向に揃える。そして、再び電磁石7を用いて弱磁場をかけながら、該Feドット6を種々にCVD法によりカーボンナノチューブ8を成長させる。具体的には、メタンガスと水素を供給しながら真空中度を100 Torrに保ち、1000°Cで20分間成長させてカーボンナノチューブ8を形成する。金属触媒となっていたFeドット6はカーボンナノチューブ8の成長に伴って、常にナノチューブ8の先端に上っていく。

【0027】図2は、カーボンナノチューブ8の成長の際の金属触媒Feドット6のスピinn方向を揃えるための強磁場印加の様子を示す断面図である。図2に示すように、電磁石7によりシリコン基板1に垂直方向に強磁場を印加することにより、Feドット6のスピinn方向が印加された磁場に一致し、垂直方向に揃える。その後のCVD成長に際して、同様な垂直方向の磁場を印加すると、Feドット6が磁場に常に吸引され、カーボンナノチューブは真っ直ぐに成長することができる。

【0028】図3は、以上に示した製造方法により製造

されたカーボンナノチューブ8の先端のTEM写真を示す。図3から分かるように、金属触媒であるFeドット6はカーボンナノチューブ8の成長に伴い、常にナノチューブ8の先端にあり、製造されたナノチューブ8においてもFeドット6がナノチューブ8の先端に位置していることが分かる。

【0029】以上の工程により最終的にはFeドット6を先端にしたカーボンナノチューブアレイが形成される。Feのドットあるいはナノチューブの先端が常に磁場に吸引されて真っ直ぐに成長したナノチューブアレイとなり、チューブの方向が揃ったアレイをエミッタアレイが得られる。最後に、図1(d)に示すように、アノード電極9をエミッタアレイに対向するように形成し、またシリコン基板1表面に対して垂直方向に磁場が発生するように電磁石10をシリコン基板1に対向して配置する。

【0030】このようにして製造された電界放出型冷陰極装置の断面構造は、シリコン基板1上にSiO<sub>2</sub>膜2とゲート層3が設けられ、開口部に垂直となるカーボンナノチューブ8で構成されるエミッタアレイが設けられ、これらのナノチューブ8の先端部にFeドット6が存在する。このカーボンナノチューブアレイはシリコン基板1を通して電力が供給され、電界放出型冷陰極として機能する。電界とともに、磁場を印加することにより高効率の電界放出電流が得られる。

【0031】以上のようにして、個々の垂直に成長されたカーボンナノチューブエミッタアレイにゲート電極も設けられ、磁場を印加しながら電界放出を測定したところ、従来のものより低電界、高効率放出電流が得られた。

【0032】このように本実施形態によれば、従来に比較して金属触媒となるFeの強磁性を利用し、磁場を印加しながらカーボンナノチューブを成長させることにより、エミッタ先端に形状加工することのない、アスペクト比の高い、なお且つ垂直に配列されたナノオーダーのエミッタが得られ、このエミッタアレイに磁場を印加しながら電界放出を測定することができ、パワーテバイス等の安定した大放出電流可能な電界放出型冷陰極装置が得られる。

【0033】(第2実施形態)図4は本発明の第2実施形態に係る電界放出型冷陰極装置の製造方法を示す工程断面図である。第1実施形態では、金属触媒となるFeドット6はSiO<sub>2</sub>膜2とゲート層3を開口後にリフトオフにより形成したが、本実施形態では、SiO<sub>2</sub>膜2とゲート層3を開口する前にあらかじめFe膜を形成する工程による製造方法を示す。以下、第1実施形態と同じ構成には同一符号を付し、詳細な説明は省略する。

【0034】先ず、図4(a)に示すように、図1と同じシリコン基板1を用意し、このシリコン基板1上にスリップ法によりFe薄膜41を形成する。次に、Fe薄

膜41上にSiO<sub>2</sub>膜2とゲート層3を順次積層して形成する。

【0035】次に、図4(b)に示すように、リソグラフィ工程及びエッチングによりゲート層3とSiO<sub>2</sub>膜2を開口し、Fe薄膜41を露出させる。従って、開口部には露出したFeドット42が金属触媒となる。このFeドット42に対してシリコン基板1表面に対して垂直方向に強磁場をかけることによりFeのスピニ方向を揃える。

【0036】次に、図4(c)に示すように、第1実施形態と同様に電磁石7をシリコン基板1に対向して配置し、磁場をかけながらCVD法によりFeドット42を種にカーボンナノチューブ8を成長させてエミッタアレイを形成する。この場合も第1実施形態と同様に、Feドット42はカーボンナノチューブ8の成長に伴い常にナノチューブ8の先端に上がってく。

【0037】次に、図4(d)に示すように、エミッタアレイに対してアノード電極9を形成し、電磁石10をシリコン基板1に対向して配置する。そして、第1実施形態と同様に磁場を印加すると、電界放出エミッションを得る。本実施形態の場合も第1実施形態と同様にアスペクト比が高くかつ垂直に配列されたナノオーダーのエミッタアレイが得られ、電界放出型冷陰極装置として用いた場合に安定した大放出電流が得られる。

【0038】以上、第1、2実施形態で強磁性のFe金属触媒を用いて磁場を印加することにより垂直にカーボンナノチューブを成長させることができ、先端方向の揃ったナノチューブアレイを形成することができる。これらにより、従来の先端形状加工エミッタ、また従来の先端の揃わなかったカーボンナノチューブエミッタアレイに比べて、はるかに高効率の電界放出電流が得られている。

【0039】(第3実施形態)図5は本発明の第3実施形態に係るカーボンナノチューブを用いたスイッチング素子の製造方法を示す工程断面図である。

【0040】先ず、図5(a)に示すように、シリコン基板1の上にFe薄膜を形成し、このFe薄膜をリソグラフィ工程を用いたバーニングを行うことにより、金属触媒となるFeドット51を形成する。次に、図5(b)に示すように、電磁石7を用いてシリコン基板1表面に対して垂直方向に強磁場を印加しながらCVD法によりカーボンナノチューブ52をシリコン基板1表面に対して垂直方向に成長させてカーボンナノチューブアレイを形成する。そして、ナノチューブアレイに対向するようにアノード電極9を形成する。

【0041】本実施形態に係るカーボンナノチューブアレイのスイッチング素子の動作を図6を用いて説明する。図6(a)に示すように、電磁石7をシリコン基板1表面に対して垂直方向に配置し、基板1表面に対して垂直方向に磁場を印加しながらアノード電極9及びシリ

コン基板1間に電圧を印加する。これにより、安定した電界放出エミッションを得る。

【0042】一方、図6(b)に示すように電磁石7をシリコン基板1の側面に配置し、シリコン基板1表面に對して平行に磁場を印加することにより、カーボンナノチューブ52の先端のFeが吸引されて、カーボンナノチューブ52が横に向き、アノード電極9に電圧を印加してもエミッションが得られないこととなる。このように、エミッションする際に、シリコン基板1表面に對して平行の向きに磁場を制御することにより、エミッタの先端の向きを変え、エミッションのスイッチングを制御することができる。従って、電気的なゲート電極の代わりに、磁場の制御による電界放出がスイッチングできるため、ゲート電極を設ける必要がない。

【0043】本発明は上記第1~3実施形態に限定されるものではない。上記実施形態における金属触媒は強磁性をもつFeのみならず、Co, Niその他の金属材料を用いることができる。

【0044】また、ナノサイズの細線の製法として、強磁性材料の微小ドットを触媒に用い、磁場を印加しながらCVDまたはその他の製法により微細の細線を成長させることができる。

【0045】また、磁場を印加しながらカーボンナノチューブを成長させる場合を示したが、カーボンナノチューブの成長の際には磁場の印加を停止し、カーボンナノチューブが成長した後に磁場を印加し、カーボンナノチューブの形状を垂直形状にして同じ方向に配列する場合でもよい。

【0046】また、電界放出型冷陰極装置の動作の際には磁場を印加しながら電圧を印加してエミッションを得る場合を示したが、磁場の印加なしに電圧のみを印加する場合であってもエミッションが得られることはもちろんである。

【0047】さらに、シリコン基板1の代わりに他の材料からなる半導体基板を用いてもよいし、金属、絶縁体からなる基板を用いてもよい。

(第4実施形態)図7は本発明の第4実施形態に係る電界放出型冷陰極装置の製造方法を示す工程断面図である。本実施形態は、多孔質シリコンを用いた鏡型にカーボンナノチューブを挿入し配列したエミッタアレイである。以下、図7を参照しながら製造工程について説明する。

【0048】先ず、図1(a)に示すように、通常の半導体ウェハの標準洗浄により表面処理したn型のシリコン基板1を用意する。次に、シリコン基板1の上にSiO<sub>2</sub>膜2を熱酸化法またはCVD法により成膜する。さらに、SiO<sub>2</sub>膜2の上にCrからなるゲート層3をスパッタ法により成膜する。

【0049】次に、図示しないレジストをリソグラフィによりバーニングしてレジストパターンを形成し、得

られたパターンに基づいて図1(b)に示すようにエッティングによりSiO<sub>2</sub>膜及びゲート層3を選択的に除去し、さらにこれにともないシリコン基板1も所定の膜厚だけ掘り込み、凹部を形成する。

【0050】次に、図7(c)に示すように、陽極化成によりシリコン開口部のシリコン基板1から多孔質シリコンを形成する。この陽極化成は、シリコン基板1としてドープ濃度の高い材料を用いて大電流により行う。陽極化成液はフッ酸とエタノール溶液をHF:エタノール=2:3の比率で作製したもので、陽極化成を5分間行うことにより、数ミクロン厚の多孔質シリコン層71が形成される。

【0051】次に、直径がサブナノメートルから数十ナノメートル程度のカーボンナノチューブ72の粉をエタノール溶液中に溶かす。そして、図7(d)に示すように得られたエタノール溶液中に多孔質シリコン層71を浸入させ、超音波で振動させることによりカーボンナノチューブ72を多孔質シリコン層71の細孔に挿入する。

【0052】図8は、図7に示す構成における多孔質シリコン層71の周辺拡大図である。図8に示すように、多孔質シリコン層71に形成されたナノサイズの細孔81にはそれぞれカーボンナノチューブ72が挿入されている。従来、カーボンナノチューブは先端方向が不揃いで、また、通常固まりで存在することから、同方向に配列することが困難であったため、エミッタアレイとして不合理だったことに対して、本実施形態では、多孔質によりナノサイズの細孔を形成することと、エタノール溶液により固まっていたカーボンナノチューブを分散させ、超音波をかけることにより、カーボンナノチューブをナノサイズの細孔に同方向に配列することができる。

【0053】その後、試料洗浄を行い、250°Cで試料をベーリングすることによりカーボンナノチューブエミッタアレイを形成する。最後にエミッタアレイに対向するようにアノード電極9を形成する。

【0054】以上の工程により製造された電界放出型冷陰極装置の断面構造は、シリコン基板1上にSiO<sub>2</sub>膜2とゲート層3が設けられ、開口部は多孔質シリコン層71を有する構造となっており、多孔質のナノオーダーの細孔中にそれぞれカーボンナノチューブ72が配列されている。このカーボンナノチューブアレイはシリコン基板1を通して電力が供給され、電界放出型冷陰極として機能する。

【0055】次に、図9を用いて本実施形態に係る電界放出型冷陰極装置の動作を説明する。図9に示すように、ゲート層3とアノード電極9に正電圧を、シリコン基板1に負電圧を印加することにより、カーボンナノチューブエミッタアレイ72の先端から電子91が放出され、電界放出が得られる。この場合、1μm×1μmの面積中100から1000本のカーボンナノチューブ72

2が配列されていることより、大電流電界放出ができる。

【0056】(第5実施形態) 図10は本発明の第5実施形態に係る電界放出型冷陰極装置の製造方法を示す工程断面図である。本実施形態に係る電界放出型冷陰極装置は第4実施形態の変形例に関し、図7に示した構成と同一の構成には同一符号を付して、その詳細な説明を省略する。

【0057】先ず、図10(a)に示すように、表面に熱酸化SiO<sub>2</sub>膜2の形成されたシリコン基板1を用意する。次に、図10(b)に示すようにバーニングによりSiO<sub>2</sub>膜2を開口し、シリコン基板1を露出させる。

【0058】次に、図10(c)に示すように、SiO<sub>2</sub>膜2のバーニングに用いられたマスクと同じマスクを用いて、図7(c)の工程と同様にシリコン基板1に多孔質シリコン層101を形成する。さらに、図11(d)に示すように、図7(d)の工程と同様な方法で多孔質シリコン層101を含む試料をカーボンナノチューブの混入したエタノール溶液中に浸入させ、超音波をかけることによりカーボンナノチューブ72を細孔に配列し、カーボンナノチューブ72のエミッタアレイを形成する。次に、陽極酸化処理によりSiO<sub>2</sub>膜2とシリコン基板1の界面及び多孔質シリコン層101とシリコン基板1の界面に酸化膜111を形成する。

【0059】次に、図11(e)に示すように、多孔質シリコン層101を含めたSiO<sub>2</sub>膜2上にCr等の金属材料112をスパッタにより成膜する。さらに、この金属材料112上にガラス基板113を静電接着により形成する。

【0060】次に、図11(f)に示すようにシリコン基板1を数ミクロン残して除去するとともに、多孔質シリコン層101の下部に形成された酸化膜111を除去する。さらに、多孔質シリコン層101をカーボンナノチューブ72を残してエッチバック等により選択的に全部除去する。以上の工程によりシリコン基板1がシリコンゲートをなし、カーボンナノチューブエミッタアレイが金属材料112から突出し、試料がガラス基板113に転写される。最後に、エミッタアレイに対向するようアノード電極9を形成する。

【0061】以上の工程により製造された電界放出型冷陰極装置において、シリコン基板1からなるゲート電極とアノード電極9に正電圧を印加することにより、カーボンナノチューブエミッタアレイから電界放出ができる。

【0062】このように本実施形態によれば、第4実施形態と同様の効果を奏すると共に、カーボンナノチューブアレイをガラス基板113に転写させることにより、より強度の高いエミッタ素子が得られる。

【0063】なお、本実施形態ではナノサイズの細孔を

作成するために、多孔質シリコン101を用いる場合を示したが、多孔質シリコン以外にアルミナの鋳型を用いることも可能である。この場合、シリコン基板1の代わりにアルミニウム基板を用い、陽極酸化により規則正しい鋳型を形成でき、カーボンナノチューブを規則正しく配列することが可能である。また、多孔質シリコン101の代わりに他の半導体材料を用いることも可能である。この場合、半導体材料はP型およびn型の任意の不純物ドーピングのものが用いられる。それによって、多孔質のナノオーダーの細孔のサイズを数ナノメートルから数十ナノまで任意に制御できる。カーボンナノチューブの寸法はサブナノメートルから数ナノメートルまでの直径のものを用いることができる。

【0064】本発明は上述した実施形態に限定されるものではない。本発明におけるエミッタ材料としては、カーボンナノチューブまたは同様なサイズを持つ半導体または金属からなるナノチューブまたは細線を用いることができる。また、基板1の材料としてはシリコンが用いられているが、その他アルミニウムを用いて陽極酸化によりアルミナを作製することもでき、多孔質化できる半導体または金属材料を用いることもできる。

【0065】

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、カーボンナノチューブからなる電界放出型のエミッタアレイを同じ方向に配列して形成するため、先端を揃えることができ、安定した高電界放出電流を得ることができること。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1実施形態に係る電界放出型冷陰極装置の製造方法を示す工程断面図。

【図2】同実施形態に係るFeドットのスピンドル方向を揃えるための強磁場印加の様子を示す図。

【図3】同実施形態に係る製造方法により製造されたカーボンナノチューブの顕微鏡写真。

【図4】本発明の第2実施形態に係る電界放出型冷陰極装置の製造方法を示す工程断面図。

【図5】本発明の第3実施形態に係るカーボンナノチューブアレイのスイッチング素子の製造方法を示す工程断面図。

【図6】同実施形態に係るカーボンナノチューブアレイのスイッチング素子の動作を説明するための図。

【図7】本発明の第4実施形態に係る電界放出型冷陰極装置の製造方法を示す高低断面図。

【図8】同実施形態に係る多孔質シリコンの周辺拡大図。

【図9】同実施形態に係る電界放出型冷陰極装置の動作を説明するための図。

【図10】本発明の第5実施形態に係る電界放出型冷陰極装置の製造方法を示す工程断面図。

【図11】同実施形態に係る電界放出型冷陰極装置の製

造方法を示す工程断面図。

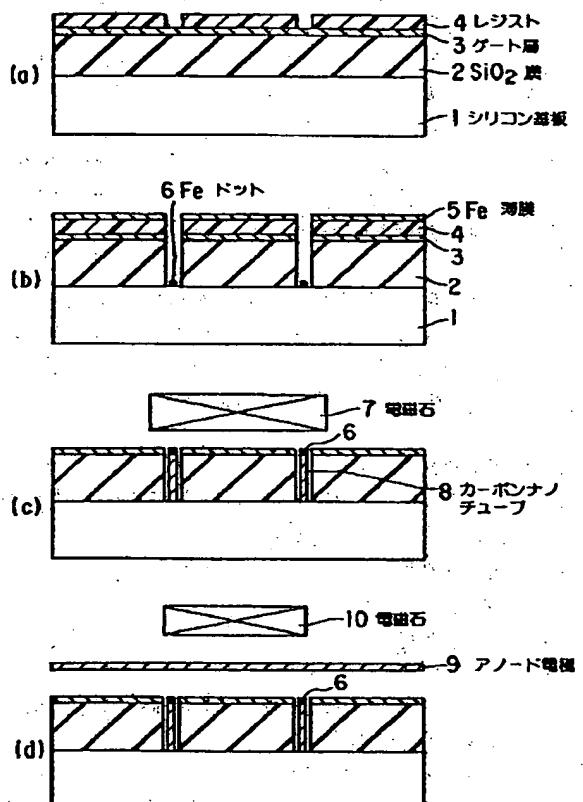
【図1 2】従来の電界放出型冷陰極の全体構成を示す横断面図。

【図1 3】従来のカーボンナノチューブの構成を示す顕微鏡写真。

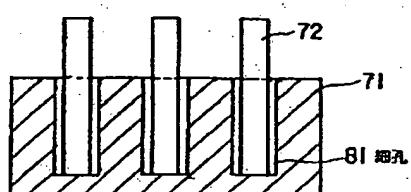
【符号の説明】

- 1…シリコン基板
- 2… $\text{SiO}_2$  膜
- 3…ゲート層
- 4…レジスト
- 5…Fe 薄膜

【図1】



【図8】



6, 42, 51…Fe ドット

7…電磁石

8, 52, 72…カーボンナノチューブ

9…アノード

41…Fe 薄膜

71, 101…多孔質シリコン層

81…細孔

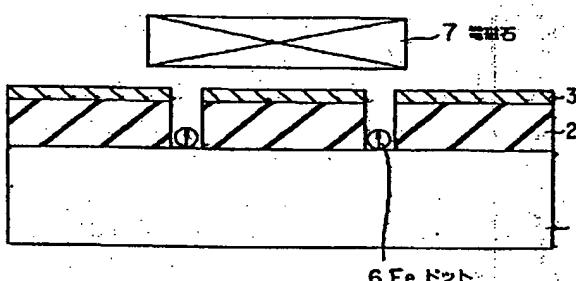
91…電子

111…酸化膜

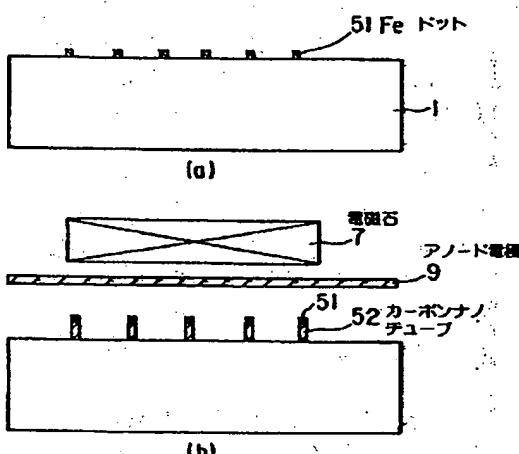
112…金属材料

113…ガラス基板

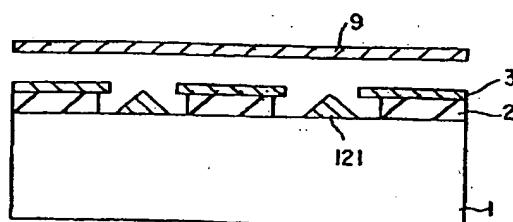
【図2】



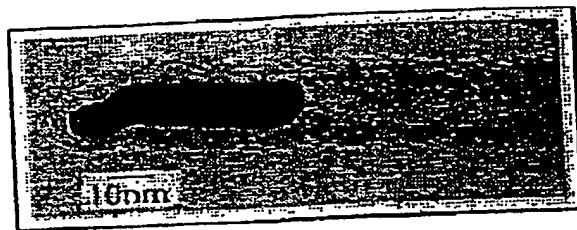
【図5】



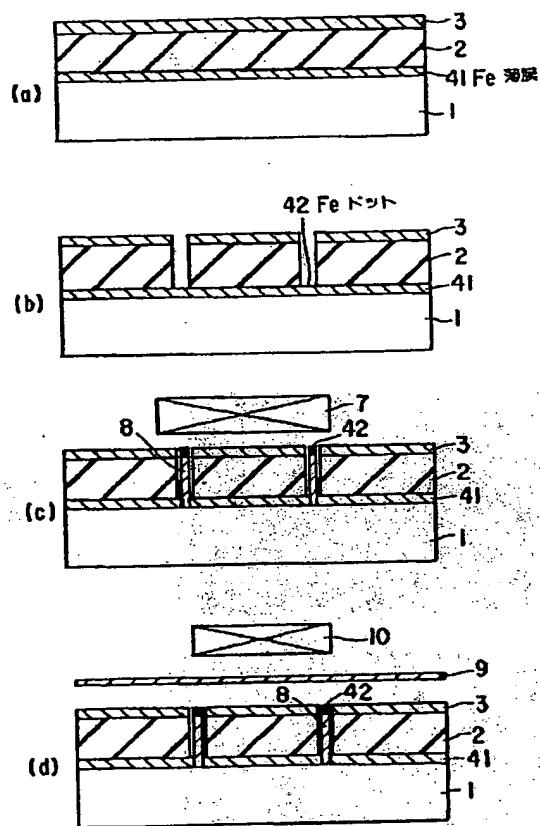
【図12】



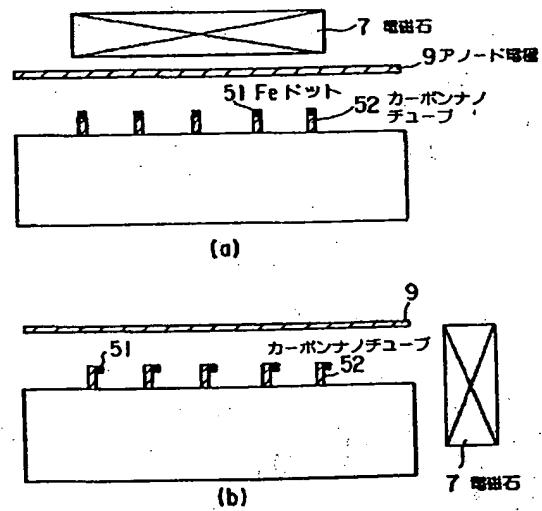
【図3】



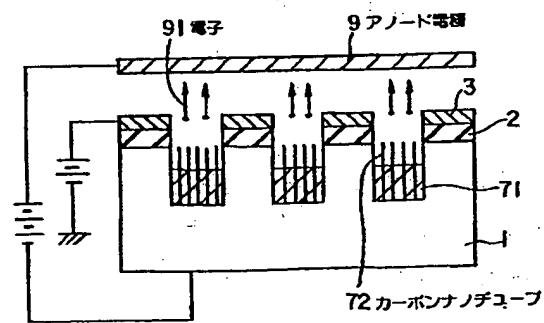
【図4】



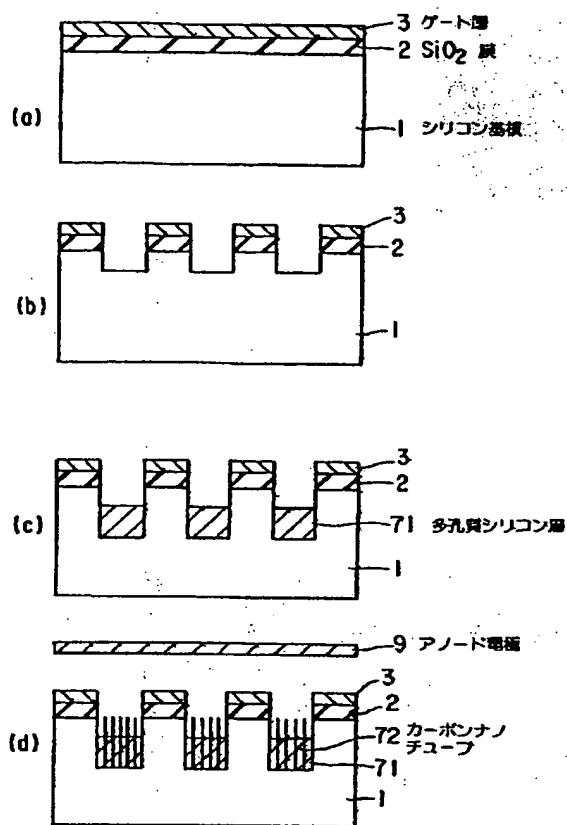
【図6】



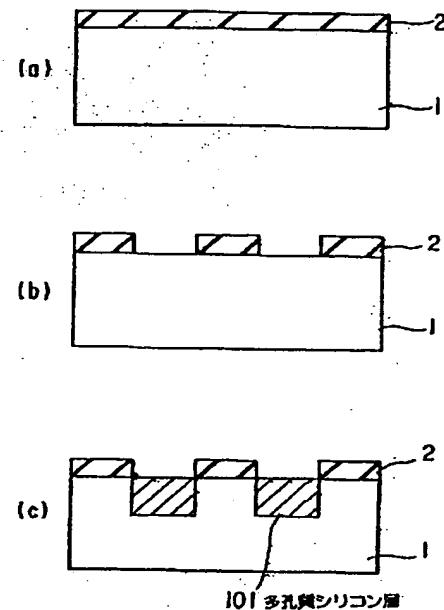
【図9】



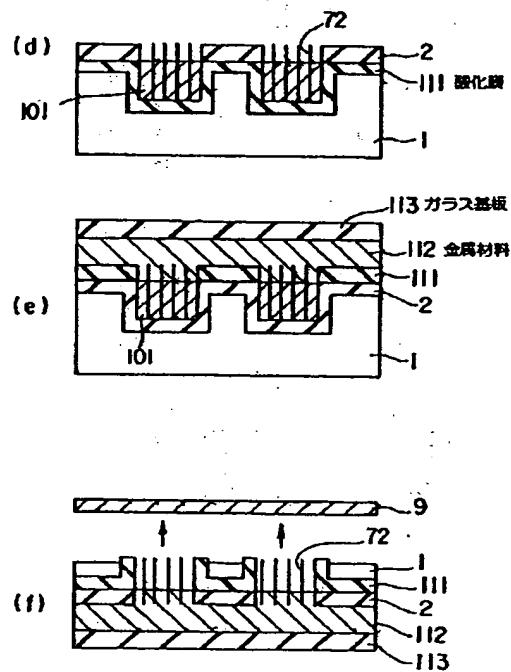
【図7】



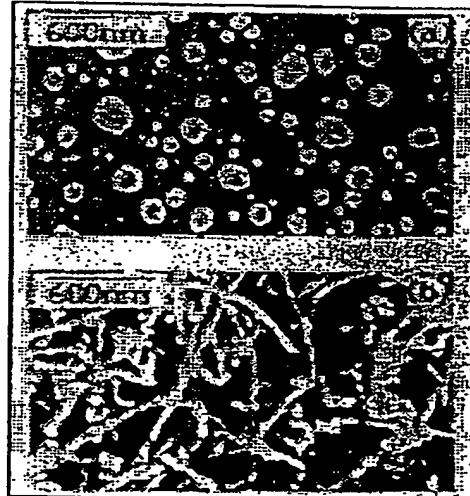
【図10】



【図11】



【図13】



フロントページの続き

(72)発明者 小野 富男  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 佐久間 尚志  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内  
F ターム(参考) 4G046 CC09  
4K030 AA10 AA17 BA27 BA44 BB13  
CA04 HA01 LA11

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**